

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—199231

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月12日

B 29 H 1/10

8117—4F

// B 29 H 3/02

8117—4F

発明の数 4

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 均一な重合体・繊維混合物の製造方法

ツド気付

⑮ 特 願 昭59—78273

⑯ 発 明 者 ジェームス・アラン・クロス
マン

⑰ 出 願 昭59(1984)4月18日

カナダ国オンタリオ・サーニア

優先権主張 ⑱ 1983年4月19日 ⑲ 米国(US)

(番地なし) ポリサー・リミテ

⑳ 486485

ツド気付

㉑ 発 明 者 ダグラス・キヤメロン・エドワ
ーズ

㉒ 出 願 人 ポリサー・リミテツド

カナダ国オンタリオ・サーニア

カナダ国オンタリオ・サーニア

(番地なし) ポリサー・リミテ

(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

均一な重合体・繊維混合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなることを特徴とする重合体と繊維材料の混合物の製造方法。

(2) 重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体と繊維材料の混合物から、この重合体と繊維材料の混合物をゴム配合成分および加硫活性剤と混合し、こうして生成された混合物を造形し、そして、この造

形混合物を高温で加熱して加硫することによつて、生成された加硫ゴム。

(3) 重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1〜約5mmの平均長さおよび1m²/gより大きいBET表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドアラミドである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなることを特徴とする重合体と繊維材料の混合物の製造方法。

(4) 繊維材料は湿潤パルプ形態で使用する約7〜約12m²/gのBET表面積を有するアラミド繊維である、特許請求の範囲第3項の製造方法。

(5) 水性ラテックス形態の重合体は乳化重合によつて製造された合成ゴム状重合体およびラテックス形態のその他合成ゴム状重合体から選択される、特許請求の範囲第4項の製造方法。

(6) 水性ラテックス形態の重合体はスチレン・ブタジエン重合体、ブタジエン・アクリロニトリル

重合体、カルボキシル化スチレン・ブタジエン重合体、カルボキシル化ブタジエン・アクリロニトリル重合体、クロロブレンからなる重合体、およびアクリル単量体からなる重合体からなる乳化重合体によつて製造された合成ゴム状重合体から選択される、特許請求の範囲第5項の製造方法。

(7) 水性ラテックス形態の重合体はブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ポリブタジエンおよびエチレン・プロピレン・非共役ジエン重合体からなるラテックス形態のその他合成ゴム状重合体から選択される、特許請求の範囲第5項の製造方法。

(8) 重合体と繊維材料の混合物における繊維材料の量は重合体100重量部当り繊維材料約0.25～約20重量部である、特許請求の範囲第4項の製造方法。

(9) 重合体と繊維材料の混合物における繊維材料の量は重合体100重量部当り繊維材料約0.25～約100重量部である、特許請求の範囲第4項の製造方法。

(10) 水性ラテックスはラテックスの約10～約

45重量%の量で重合体を含有しており、そして凝固は約25°～約80°の温度に維持された凝固剤溶液を用いて行われる、特許請求の範囲第4項の製造方法。

(11) 共凝固はラテックスの添加開始前に繊維材料の懸濁液の一部が凝固剤溶液中に存在することを条件にラテックスを添加しながら繊維材料の懸濁液を連続的にまたは間欠的に凝固剤溶液に添加する連続方式である、特許請求の範囲第4項の製造方法。

(12) 重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1～約5mmの平均長さおよび約7～約12m²/gのBET表面積を有する重合体パラフェニレンテレフタルアミドアラミド湿潤パルプである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造されたことを特徴とする重合体と繊維材料の混合物から、この重合体と繊維材

料の混合物をゴム配合成分および加硫剤と混合し、こうして生成された混合物を造形し、そして、この造形混合物を高温で加熱して加硫することによつて、生成された加硫ゴム。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は重合体と繊維材料の混合物を製造する方法、その製法による生成物、およびその生成物から得られた加硫ゴムに関する。

先行技術の記述

プラスチック用およびゴム用充填剤および／または補強材としての用途に適する非常に様々な材料が知られている。充填剤は普通その大部分が非補強性であると考えられており、そして通常は粒状無機化合物から選択されている。補強材は通常、粒状カーボンブラックおよび特定の粒状無機化合物から選択されている。繊維材料はゴムのさまざまな性質を改善するため及び布補強の度合を減少させるためにゴム配合物にしばしば添加されており、そのような繊維として適するものはアスベス

ト、セルロース繊維、ガラス繊維、瀝、ポリエステルやレーヨンのような種々の合成有機繊維、等等である。繊維はチョップドファイバーのような短繊維として使用してもよいし、又は長繊維として使用してもよい。かかる繊維の使用における重要な一態様は重合体マトリックス中への繊維の混入である。

カーボンブラックを特に水中懸濁物としてラテックス形態の重合体と混合しそしてこの混合物を凝固させることによつてカーボンブラックを重合体中に混入させることは周知である：例えば米国特許第1,991,367号、第2,419,512号および第2,441,090号参照。米国特許第4,263,184号には重合体のラテックスを繊維材料と混合して湿潤繊維混合物を生成し、そしてこの湿潤繊維混合物を凝固剤と混合することによつて製造された均質な予め分散された繊維配合物が開示されている。

発明の概要

本発明は重合体と繊維材料の混合物の製造方法

に関するものであり、この方法は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる。

また、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1～約5mmの平均長さおよび $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドアミドである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる、重合体と繊維材料の混合物の製造方法に関する。

また、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固さ

せ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体・繊維材料混合物に関する。

また、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1～約5mmの平均長さおよび $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドアミドである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体・繊維材料混合物に関する。

さらに、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体と繊維材料の混合物から、この重合体と繊維

材料の混合物をゴム配合成分および加硫活性剤と混合し、こうして生成された混合物を造形し、そして、この造形混合物を高温で加熱して加硫することによつて、生成された加硫ゴムに関する。

さらに、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1～約5mmの平均長さおよび $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドアミドである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体と繊維材料の混合物から、この重合体と繊維材料の混合物をゴム配合成分および加硫活性剤と混合し、こうして生成された混合物を造形し、そしてこの造形混合物を高温で加熱して加硫することによつて、生成された加硫ゴムに関する。

さらに、本発明は重合体用凝固剤の攪拌水溶液を用意し、この凝固剤溶液に約1～約5mmの平均

長さおよび $1\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドアミドである繊維材料の水性懸濁液を添加し、この凝固剤溶液に重合体を水性ラテックス形態で添加して重合体と繊維材料を共凝固させ、そして、重合体と繊維材料の混合物を回収し乾燥する工程からなる方法によつて製造された重合体と繊維材料の混合物から、この重合体と繊維材料の混合物を混和性重合体1種以上、ゴム配合成分および加硫活性剤と混合し、こうして生成された混合物を造形し、そして、この造形混合物を高温で加熱して加硫することを特徴とする工程によつて生成された加硫ゴムに関する。

好ましい態様の記述

本発明に使用できる重合体はラテックス形態の天然ゴムおよび通常乳化重合体によつて製造されてラテックス形態で得られる合成ゴム状重合体例えばラテックス形態のスチレン・ブタジエン重合体、ブタジエン・アクリロニトリル重合体、カルボキシ化スチレン・ブタジエン重合体、カルボキシ

ル化ブタジエン・アクリロニトリル重合体、クロロブレンからなる重合体、アクリル単量体からなる重合体、およびラテックス形態のその他合成ゴム状重合体例えばブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ポリブタジエンおよびエチレン・プロピレン・非共役ジエン重合体から選択される。これ等重合体のうちで好ましいものは重合体の平均スチレン分が約15～約40重量%であるスチレン・ブタジエン重合体、平均スチレン分が約45～約60重量%であるスチレン・ブタジエン重合体2種以上の混合物、スチレン分が約15～約40重量%であり且つ結合カルボン酸単量体分が約2～約10重量%であるカルボキシル化スチレン・ブタジエン重合体、アクリロニトリル分が約20～約50重量%であるブタジエン・アクリロニトリル重合体、アクリロニトリル分が約25～約40重量%であり且つ結合カルボン酸単量体分が約2～約10重量%であるカルボキシル化ブタジエン・アクリロニトリル重合体、およびクロロブレンからなる重合体である。かかる好ましい重合体は混

合は約2～約4mmの繊維長さを有し、約7～約12 m^2/g のBET表面積を有し、そして約40～約60重量%の水を含有している。湿潤パルプの例はそれぞれ450～575および300～425のカナディアンスタンダードフリーネスを有する取引規格6F104およびF205としてデュボンによつて記載されている。このような繊維材料は水と混合されると、水中でたつた約2重量%の濃度においてさえ容易に高粘度の非常に粘糊な懸濁物になる。繊維材料を乾燥して湿潤パルプに会合している残留水を除去してしまつた場合には、当分野の熟練者によつて実際的に認められる条件下で(従来の重合体混合装置を使用して)繊維材料と上記重合体との均一混合物を生成することは不可能であることが判明した。この場合、繊維は重合体中に均一に分散せず、重合体マトリックス中に繊維の凝集を生ずる。

本発明の方法に使用される凝固剤はラテックスから重合体を凝固させるためのものとして周知のものである。適する凝固剤は塩化カルシウム、硫酸、硫酸と塩化ナトリウム、硫酸と塩化ナトリウムとカナダ国特許第979,595号に例示されているようなポリアミン化合物、硫酸とポリアミン化合物、みょうはん、みょうはんと硫酸、ポリヒドロキシ塩化アルミニウムとしても知られているポリ塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム等の水溶液である。具体的重合体をラテックスから凝固させる際に使用するための適切な凝固剤の選択は当業者にとつて容易である。例えば、ラテックスからスチレン・ブタジエン重合体を凝固させるためには硫酸、硫酸と食塩、硫酸と食塩とポリアミン化合物、またはポリ塩化アルミニウムを使用でき、ラテックスからブタジエン・アクリロニトリル重合体を凝固させるためには塩化カルシウムまたはポリ塩化アルミニウムを使用でき、そしてクロロブレンからなる重合体をラテックスから凝固させるためにはカルシウム塩やみょうはんを包含する多価無機塩を使用できる。

和性エキステンダー油または可塑剤例えばスチレン・ブタジエン重合体用の炭化水素油やブタジエン・アクリロニトリル重合体用およびクロロブレンからなる重合体用のアクリルエステルを含有していてもよい。

本発明に使用できる繊維材料はセルロース繊維例えばセルロース、改質セルロース、糊、ジュート、木材パルプやサイザル；動物繊維例えばアスベストやミネラルウール；合成無機繊維例えばガラス繊維やガラス糸；および合成繊維例えばレーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、アラミド繊維；等々である。好ましい繊維材料のうちにはフィブリル化された繊維、特に、主繊維に付着した多数の微細なフィブリルを含有するようにフィブリル化された繊維が包含される。特に好ましい繊維材料はケブラー^(®)(KEVLAR^(®))の名で知られている1 m^2/g より大きい表面積を有する重合体パラフエニレンテレフタルアミドであるアラミド繊維である。湿潤パルプの形態で知られている好ましいケブラーは約1～約5mm、好まし

くは約2～約4mmの繊維長さを有し、約7～約12 m^2/g のBET表面積を有し、そして約40～約60重量%の水を含有している。湿潤パルプの例はそれぞれ450～575および300～425のカナディアンスタンダードフリーネスを有する取引規格6F104およびF205としてデュボンによつて記載されている。このような繊維材料は水と混合されると、水中でたつた約2重量%の濃度においてさえ容易に高粘度の非常に粘糊な懸濁物になる。繊維材料を乾燥して湿潤パルプに会合している残留水を除去してしまつた場合には、当分野の熟練者によつて実際的に認められる条件下で(従来の重合体混合装置を使用して)繊維材料と上記重合体との均一混合物を生成することは不可能であることが判明した。この場合、繊維は重合体中に均一に分散せず、重合体マトリックス中に繊維の凝集を生ずる。

本発明の方法は繊維材料も懸濁されて含有されている凝固剤の攪拌水溶液に重合体ラテックスを

添加することを必要とする。繊維材料も懸濁されて含有されている凝固剤の水溶液は、好ましくは凝固剤溶液中に約1重量%未満の繊維を含有する希釈分散液となるように且つ重合体添加前に繊維相互の分離を向上せしめるために凝固剤溶液中繊維分散物に短時間攪拌を施すように、繊維を凝固剤溶液に添加することによつて製造される。このような攪拌は公知手段特に、好ましくは高度の剪断作用を達成するようなものによつて行うことができ、数秒(2、3秒)から約30～40秒までの時間であろう。それから、この凝固剤溶液中繊維分散物に重合体ラテックスを、該分散物を簡単に攪拌しながら添加する。繊維材料は使用すべき繊維の全量が凝固剤溶液中に存在していてもよいし、又、凝固剤溶液へのラテックス添加時にその凝固混合物に凝固剤溶液中分散物として連続的にもしくは間欠的に添加してもよい。従つて、バッチ式凝固では、重合体ラテックス添加前に繊維材料全部を凝固剤溶液に添加することが好ましいが、連続式凝固ではラテックス添加開始前に繊維材料

の一部が凝固剤溶液中に存在することを条件にラテックスを添加しながら凝固混合物に凝固剤溶液中繊維材料分散物を連続的または間欠的に添加することが好ましい。

凝固は約25°～約80℃、好ましくは約40°～約70℃の温度に維持された凝固剤溶液を用いて一般に行われる。全成分を混合するために凝固剤溶液を連続攪拌する。連続方式では、凝固剤溶液は一般に必要な凝固作用を与えるに十分な速度で凝固混合物に連続添加され、そして共凝固した重合体・繊維材料混合物は例えば凝固重合体・繊維粒子の水性相中懸濁物として容器からオーバーフローすることによつて一般に連続除去される。

重合体と繊維材料の混合物における繊維材料濃度は重合体100重量部当り繊維材料約0.25～約100重量部である。好ましい態様においては、繊維材料の濃度は重合体100重量部当り約0.25～約20、最も好ましくは約2～約12重量部である。次に好ましい態様においては、繊維材料の濃度は重合体100重量部当り約2.5～約100

重量部である。重合体ラテックスは一般にラテックスに対して重合体約10～約45重量%、好ましくは重合体約15～約30重量%の重合体含有量を有する。凝固剤溶液は約0.5～約8重量%の凝固剤呼称濃度を有し、そして酸を使用する場合の酸濃度は約2～約5のpHを与えるようなものである。各ストリームの全流量は成分の必要な相対濃度を与えるように設定される。繊維材料を水と混合してその中に懸濁し、その懸濁液を凝固剤水溶液の一部または全体に添加する。繊維材料の水懸濁物における濃度は重要でなく、吸入排出可能な懸濁液であれば約0.1～約5重量%の範囲でよい。凝固剤溶液中での繊維材料の濃度は一般に約0.1～約0.5重量%である。

共凝固生成物即ち重合体と繊維材料の混合物を例えば機械的分離によつて又はろ過によつて水性相から分離し、水で洗浄し、回収し、そしてその重合体・繊維材料混合物の湿潤粒子を熱風乾燥器や脱水乾燥手段のような手段で乾燥する。

重合体と繊維材料の混合物は多数の最終用途、

通常の重合体自体の用途に、例えば各種自動車用品、タイヤ、機械用鋼および特殊タイプ重合体に応用できるようなものに使用できる。例えば、ケブラー強靱パルプ・スチレン・ブタジエン混合物はタイヤ構成物の各方面に使用できる：例えば、限定されるものではないが、アベックス(ファイラーまたはビードファイラーと称されることもあるビードワイヤの上の領域のこと)において、トレッドとサイドウォール下のカーカス保護層として、切筋・かき裂き抵抗を改善するためのサイドウォール成分として、および農業用等のタイヤに特に断続道路用の改善された切筋抵抗を付与するためのアンダートレッド(ベースと呼ばれることもある)において使用できる。重合体・繊維材料混合物は1種以上の混和性重合体との混合物でも使用できる。従つて、例えば重合体・繊維材料混合物は繊維を含有しない重合体と混合されて全重合体100重量部当りもつと少ない量の繊維材料を含有する最終混合物を生成することも可能である。例えば、スチレン・ブタジエン重合体と繊維材料

の混合物を繊維無しスチレン・ブタジエン重合体と混合して通常のやり方で配合してもよいし、クロロプレンからなる重合体と繊維材料との混合物を繊維無しのクロロプレンからなる重合体と混合して通常のやり方で配合してもよいし、ブタジエン・アクリロニトリル重合体と繊維材料の混合物を繊維無しポリ塩化ビニルと混合してから通常のやり方で配合してもよいし、又、スチレン・ブタジエン重合体と繊維材料の混合物を繊維無しポリブタジエンおよび天然ゴム的一方もしくは両方と混合して通常のやり方で配合してもよい。かかる用途ではいずれも、重合体・繊維材料混合物を通常のやり方でゴム配合成分例えば充填剤、エキステンダーまたは可塑剤、酸化防止剤またはオゾン亀裂防止剤、等々；および加硫粘性剤とゴム用ロール機や密閉式ミキサーによつて配合する。配合された混合物を造形してから、高温で一定時間維持する例えば約140℃～約250℃に約5分～約2時間加熱することによつて加硫する。

本発明の重合体・繊維材料混合物を含有する加

硫ゴムは繊維無しの同一重合体から生成された加硫ゴムに比べて改善された性質を有している。かかる改善された性質は1方向以上で改善された寸法安定性、低いまたは極やかな変形度に於ける増大したモジュラス、および実質的に増大した引裂抵抗等である。

下記実施例は本発明の例示である。部およびパーセントは別に指示しない限りいずれも重量による。加硫ゴムの性質を評価するために使用した試験は特に少量サンプルの材料の使用に適するASTM試験である。繊維材料は予め用意されていたものを使用し、それは約53重量%の水を含有していた。

実施例 1

ラテックス形態(約22%固形分)のスチレン・ブタジエン重合体(スチレン約24重量%)と；平均長さ約4mm、取引規格F104、カナディアンスタンダードフリーネス450～575、およびBET表面積約10m²/gを有し且つ水約53%を含有する固体材料として供給される湿潤パルプ

として供給されるアラミド繊維ケブラー[®]を使用した。供給されたアラミド繊維を水に添加し、約5分間返しく攪拌して、もし存在するとしても殆んど繊維凝集の無い水中繊維懸濁物を調製した。

実験1では、繊維を水中に懸濁し、ラテックスと混合し、そしてその混合物を攪拌下に維持した。この混合物に1%塩化カルシウム水溶液をゆつくり添加した。これによつて重合体および繊維はその少なくとも一部の凝集を起こした。しかし、それは適切に回収できなかつた。この実験は対照実験である。実験2では、ラテックスを水(繊維添加無し)で希釈してから、攪拌されている1%塩化カルシウム溶液に添加した：これによつて重合体の少なくとも一部の凝集生成が起つたが、それは適切に回収できなかつた。この実験は対照実験である。実験3では、繊維を水中に懸濁してから1%塩化カルシウム溶液120mlと混合した。この繊維と塩化カルシウムの攪拌混合物にラテックスを添加して重合体と繊維の小粒子を生成した。この粒子は容易に回収されたので、水で洗

淨し、そして乾燥した。顕微鏡検査によつて、この重合体・繊維混合物は重合体中での繊維の有意な凝集が存在しない均一混合物であることが判明した。詳細は第1表に示されている。

第 1 表

実験16		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
繊維の重量	g	2.8	—	2.8
水の容量	ml	200	300	300
ラテックスの容量	ml	200	200	200
塩化カルシウム 溶液の容量	ml	—	120	120

実施例 2

実施例1に記載されている材料を使用して、実験16と同じようにバッチ式共凝固を行う。繊維2.8gを水300ml中に懸濁してから、1%塩化カルシウム溶液120mlと混合した。この繊維と塩化カルシウムの攪拌混合物にラテックス200mlをゆつくり添加した。ラテックス添加工程中に凝固する混合物の特性を観察したところ、ラテックスからの重合体は繊維のまわりに凝固するらし

いこと、次いで重合体はそうして生成された粒子の表面上に凝固するらしいことが判明した。

実施例 3

実施例 1 のラテックスと繊維を使用して連続共凝固を行う。凝固容器を用意して攪拌機を装備し、そして凝固剤を入れた。別の容器を用意し、そして大気駆動攪拌機と、繊維・水懸濁物の制御量を凝固容器へ分配するための流出量制御手段とを装備した。凝固容器にラテックスを供給するために、単位時間当り制御されたラテックス流を供給できる流出量制御手段を装備した別容器を使用した。実験 164 および 5 における凝固剤は 4% 塩化ナトリウム水溶液 900 ml と、蒸留水 3540 g 中に塩化ナトリウム 443 g と濃硫酸 17.6 g を含有せしめて調製した凝固剤溶液 75 ml との混合液であつた。実験 166 における凝固剤は蒸留水中に塩化カルシウム 0.25 重量% を溶解せしめて含有する溶液であつた。水中繊維懸濁物は実験 164 では水 280 ml 中に繊維 1.4 g を含有しており、13 分間に 9 ml アリコートの速度で添加され、実験 16

5 では水 280 ml 中に繊維 1.4 g を含有しており、6.5 分間に 9 ml アリコートの速度で添加され、そして実験 166 では 0.2 重量% 塩化カルシウム溶液 280 ml 中に繊維 1.4 g を含有しており、13.5 分間に 9 ml アリコートの速度で添加された。いずれの実験においても、凝固容器にラテックスを添加する前に、水中繊維の最初のアリコートは添加されている。凝固容器へのラテックスの添加は、実験 164 では 14.5 分、実験 165 では 7.15 分、そして実験 166 では 15 分かけて行つた。実験 167 では、ラテックスの添加と同時にナフテン系油 (ASTM D 2226、タイプ 103) 2.15 ml を、油とラテックスの両方の添加時間 15.25 分間に、凝固容器に添加すること以外は実験 164 の手順に従つた。

いずれの凝固においても重合体と繊維の小さなぼろぼろした凝固粒が生成された。その脆い粒は水性相から容易に分離されたので、それを洗浄しそして熱風乾燥して、本質的に繊維吸集の無い均一混合物を得た。

実施例 4

さまざまな量の繊維を含有する重合体サンプルを製造するために、実施例 2 の手順に従つて共凝固を行つた。1% 塩化カルシウム水溶液に繊維を添加し、そして連続攪拌しながらそれにラテックスを約 30 分かけて添加した。繊維を使用しない実験 168 では、凝固剤は水 400 ml 中に溶解された塩化カルシウム 2 g であつた。凝固した重合体を回収し、熱風乾燥して、均一な重合体中繊維分散物を得た。重合体・繊維混合物を配合し、シート状に造形し、その一部を生強度測定用にダンベル切断し、残りのシートを 160°C で 10 分間加熱し、そして加硫ゴム性質測定用にダンベル切断した。配合は (重合体 100 重量部に対して) カーボンプラック 50 部、ナフテン系油 3 部、酸化亜鉛 3 部、ステアリン酸 1.5 部、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン 0.5 部、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン 0.5 部、ジフェニルグアニジン 0.3 部、N-tert-ブチル

-2-ベンゾチアゾールスルフエンアミド 1.2 部および硫黄 2 部であつた。さらに細部は第 2 表に示されているが、表中の生強度と加硫ゴム性質の項の W は列埋方向を意味し、A は反列埋方向を意味する。繊維量の増加によつて生強度が増大することが容易に理解できよう。加硫ゴムの 100% モジュラスと切込付引強さが増大することが容易に理解できよう。

第 2 表

実験 No		8	9	10	11	12	13	14	15
水	(ml)	400	300	300	300	400	400	450	500
塩化カルシウム	(ml)	(2g)	120	120	120	120	120	120	150
繊維	(g)	—	2.8	5.6	8.4	11.2	14	16.8	19.6
ラテックス	(ml)	200	200	200	200	200	200	200	200
重合体・繊維混合物の繊維 含量	phr	0	3	6	9	12	15	18	21
配合物生強度									
最大応力	(W) MPa	0.5	0.85	1.6	1.8	2.35	3.3	3.1	2.6
	(A) MPa	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	0.8	0.8
伸び	(W) MPa	415	170	145	95	80	70	80	80
	(A) MPa	370	180	200	140	70	80	90	90
加硫ゴム性質									
100%モジュラス	(W) MPa	2.4	6.4	9.0	11.1	13.7	147	—	—
	(A) MPa	2.1	2.6	3.4	5.1	5.6	5.3	6.3	6.5
300%モジュラス	(W) MPa	14.3	15.3	16.0	13.5	17.0	—	—	—
	(A) MPa	13.9	13.1	12.7	12.9	13.2	12.4	—	12.2
引張強さ	(W) MPa	29.9	26.3	23.5	21.2	18.4	14.9	15.4	18.6
	(A) MPa	24.8	22.7	18.1	18.7	16.2	12.9	12.1	12.3
伸び	(W) %	490	430	410	390	320	110	50	40
	(A) %	410	440	380	390	350	310	290	300
引張残留歪	(W) %	20	15	23	30	29	7	2	1
	(A) %	12	16	17	24	19	17	18	20
切込付引張強さ	(W) kN/m	12.6	25.9	47.5	55.8	48.2	32.4	37.1	25.2
	(A) kN/m	14.9	23.2	39.7	59.0	54.3	54.6	44.3	48.5

実施例 5

実施例 4 の実験 No 10 ～ 15 の重合体・繊維混合物のサンプルをさらに、実験 No 8 で使用したものと同一タイプの重合体と混合して重合体 100 部当り繊維 3 部を含有する最終混合物を製造した。これは 2 つの異なる手順を用いて 2 通りに行つた。第一の手順では、重合体・繊維混合物を 2 本ロールミルでバンデッドし、そして重合体をゆつくり添加し、再びバンデッドし、3/4 カットをつくり、4 回縦に通して生成物を最終的にシート状でミルから取り出した。第二の手順では重合体・繊維混合物と重合体の両方を 2 本ロールミルに添加し、バンデッドし、3/4 カットをつくり、4 回縦に通して生成物を最終的にシート状でミルから取り出した。

最終生成物を試験したところ、いずれも繊維の小凝集を少量含有する均一混合物であることがわかつた。

実施例 6

種々の重合体ラテックスを繊維と一緒に共凝固

させた。その手順は実施例 3 に記載されているものと同じであつた。実験 No 16 では、重合体はラテックス形態（約 26% 固形分）のブタジエン・アクリロニトリル重合体（アクリロニトリル約 34 重量%）であり、その 100 ml を 14.6 分間かけて等速度で凝固容器に添加した。凝固容器は 0.3 重量% 塩化カルシウム水溶液 1 l を含有しており、最初は 62℃ であり、共凝固の最後には 52℃ に下がつた。繊維（1.7 g）を水 330 ml 中に懸濁し、そしてその 10 ml 分を 13.5 分間かけて添加した。生成物はぼろぼろした小径の粒子であり、それを水性相から分離し、洗浄してから熱風乾燥器で乾燥した。実験 No 17 は対照実験であり、繊維を添加しなかつたこと以外は同じ様にしてラテックスを凝固させた。実験 No 16 および 17 の生成物を（重合体 100 部に対して）50 部のカーボンブラック、5 部のフタル酸ジオクチル、3 部の酸化亜鉛、1 部のステアリン酸、1.75 部の硫黄、1.5 部のベンゾチアジルジスルフィドおよび 0.5 部のテトラメチルチウラムジスルフィ

ドと配合した。加硫は160℃で4分間であつた。実験18では、重合体は約58重量%スチレンを含有するスチレン・ブタジエン重合体のラテックス形態(約27.3%固形分)であり、その100mlを14.6分間かけて等速度で凝固容器に添加した。凝固容器は4%塩化ナトリウム水溶液900mlと実施例3に記載されている凝固剤溶液75mlを含有しており、約55~50℃の温度であつた。繊維(1.75g)を水350ml中に懸濁し、そしてその10mlアリコートをして13分間で添加した。生成物はぼろぼろした小径粒子であり、それを水性相から分離し、洗浄してから乾燥した。実験19は対照実験であり、繊維を添加しなかつたこと以外は同じようにしてラテックスを凝固させた。実験18および19の生成物を(重合体70部に対して)30部のスチレン・ブタジエン重合体(スチレン約23.5%)、30部のシリカ、1部のオクチル化ジフェニルアミン、5部の酸化亜鉛、2部のジエチレングリコール、1部のステアリン酸、1.5部のペンゾチアジルスルフィド、0.3

部のテトラメチルチウラムジスルフィドおよび2.5部の硫黄と配合した。加硫は160℃で10分間であつた。実験20では、重合体は約29%アクリロニトリルと約7%カルボン酸を含有するカルボキシル化ブタジエン・アクリロニトリル重合体のラテックス形態(約26.1%固形分)であり、その100mlを等速度で15分かけて凝固容器に添加した。凝固容器は6%塩化ナトリウム溶液1000mlを含有しており、pHを2.5に保つために十分な硫酸が添加され、そして約50℃の温度であつた。塩化ナトリウム18gも含有されている水320ml中に繊維(1.66g)を懸濁し、その10mlアリコートをして14分間かけて添加した。生成物を水性相から分離し、水洗し、そして乾燥した。実験21は対照実験であり、繊維を添加しなかつたこと以外は同じようにしてラテックスを凝固させた。実験20および21の生成物を(重合体95部に対して)50部のカーボンブラック、1部のステアリン酸、1.5部のテトラメチルチウラムジスルフィド、1.5部の硫黄および

10部のブタジエン-アクリロニトリル重合体と酸化亜鉛の50/50マスターバッチと配合した。加硫は160℃で9.5分間であつた。その結果は第3表に示されている。

第 3 表

実験 No			16	17	18	19	20	21
重合体・繊維混合物の 繊維含量		phr	3	0	3	0	3	0
配合物生強度								
最大応力	(W) MPa		1.9	—	5.6	3.5	5.1	1.3
	(A) MPa		0.8	0.5	3.4	3.4	1.3	1.1
伸 び	(W) MPa		110	—	65	90	150	>1500
	(A) MPa		285	565	75	80	>1500	>1500
加硫ゴム性質								
100%モジュラス	(W) MPa		8.9	3.2	10.7	7.6	13.9	10.7
	(A) MPa		7.3	3.2	7.9	7.1	7.1	8.3
300%モジュラス	(W) MPa		16.1	16.1	—	14.5	23.1	26.9
	(A) MPa		16.1	15.9	14.2	13.7	21.3	25.4
引張強さ	(W) MPa		18.2	23.5	11.5	17.3	23.6	26.7
	(A) MPa		17.7	21.9	14.8	15.9	22.1	26.1
伸 び	(W) %		370	450	160	350	310	300
	(A) %		360	430	310	340	320	310
引張残留歪	(W) %		4	5	53	116	6	5
	(A) %		4	4	105	110	6	5
切込付引張強さ	(W) kN/m		22.4	9.8	13.2	10.5	17.2	6.8
	(A) kN/m		21.2	8.9	13.8	13.8	18.5	8.7

実施例 7

ポリクロロプレンラテックス（ネオプレンラテックス102）のサンプルを繊維と一緒に共凝固させる。水400 ml、みょうばん4 g、塩化ナトリウム20 gおよび実施例3に記載されている凝固剤溶液75 mlからなる約60℃に保たれた水溶液に攪拌しながら繊維1.45 gを懸濁した。この攪拌混合物に50 mlのラテックス（45.6%固形分）をゆつくり添加して重合体と繊維のぼろぼろした小粒粒子を生成し、それを分離し、洗浄水がpH約7になる迄水洗し、そして自然乾燥した。これを実験No22とした。実験No23として、繊維無しで対照凝固を行つた。重合体を（重合体100部に対して）40部のカーボンブラック、4部の酸化マグネシウムおよび5部の酸化亜鉛と配合した。加硫は160℃で20分間であつた。その結果を第4表に示す。

第 4 表

実験 No			22	23
重合体・繊維混合物の 繊維含量		phr	3	0
配合物生強度				
最大応力	(W)	MPa	6.2	4.4
	(A)	MPa	5.9	—
伸 び	(W)	MPa	105	155
	(A)	MPa	145	—
加硫ゴム性質				
100%モジュラス(W)		MPa	16.4	15.9
	(A)	MPa	15.5	12.8
引張強さ	(W)	MPa	19.0	21.3
	(A)	MPa	18.6	18.9
伸 び	(W)	%	120	125
	(A)	%	110	130
引張残留歪	(W)	%	0	0
	(A)	%	0	0
切込付引張強さ	(W)	kN/m	3.9	3.8
	(A)	kN/m	4.2	4.0

実施例 8

水 1500 重量部に塩化カルシウム 7.5 重量部を溶解し、そして穏やかに攪拌しながら実施例 1 の繊維 10.4 重量部を添加して繊維分散物を調製した。それから、この分散物を実験室用ミキサーで 20 秒間攪拌した。重合体約 10 重量部を含有するラテックス 38.5 重量部に水 100 重量部を添加してブタジエン・アクリロニトリル重合体ラテックス（結合アクリロニトリル約 34 重量％）のサンプルを調製した。それから、このラテックスを上記繊維分散物に攪拌しながらゆつくり添加した。重合体は凝固して物理的に繊維を複つた。その生成物を水性相から分離し、洗浄し、そして回収して重合体 100 部当り繊維約 10.4 部を含有する重合体・繊維混合物を得た。

この重合体・繊維混合物のサンプル（1 重量部）をゴム用ロール機でブタジエン・アクリロニトリル重合体（結合アクリロニトリル約 34 重量％）10 重量部と混合したところ、混合約 15 分後に、本質的に均一な重合体中繊維分散物（即ち、重合

体約 10.5 部当り繊維約 0.5 部）が生成された。

この事は繊維濃度の高い重合体・繊維混合物を使用して重合体中繊維濃度のもつと低い本質的に均一な混合物を製造できると云うことを示している。

実施例 9

実施例 8 と同じように繊維分散物を調製した。重合体約 10 重量部を含有するラテックス約 46 重量部に水 100 重量部を添加してスチレン・ブタジエン重合体ラテックス（結合スチレン約 23 重量％）のサンプルを調製した。それから、このラテックスを上記繊維分散液に攪拌しながらゆつくり添加し、凝固した重合体・繊維混合物を分離し、洗浄し、乾燥して重合体 100 部当り繊維約 10.4 部を含有する重合体・繊維混合物を得た。

重合体・繊維混合物のサンプルをそれぞれ、ゴム用ロール機または実験室サイズの密閉式ミキサーでさらにスチレン・ブタジエン重合体またはポリブタジエンと混合して適切な混合時間後に本質的に均一な重合体中繊維分散物を生成した。

代理人 茂 村 皓